

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-091138

(43)Date of publication of application : 05.04.1994

(51)Int.Cl. B01D 53/36  
 B01D 53/36  
 B01J 29/34  
 F01N 3/08  
 F01N 3/20

(21)Application number : 04-241887

(71)Applicant : MITSUI ENG &amp; SHIPBUILD CO LTD

(22)Date of filing : 10.09.1992

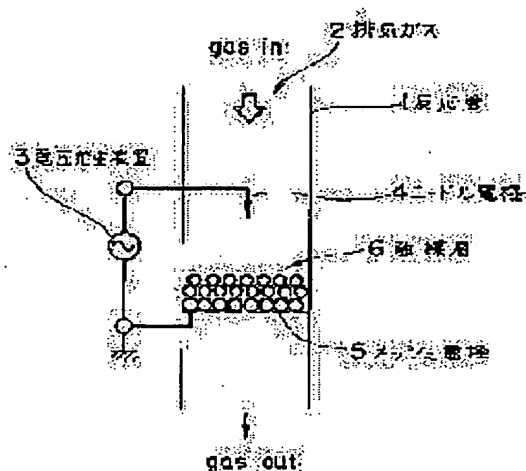
(72)Inventor : KANDA NOBUYASU  
 IRIE TAKAHIRO  
 KOJIMA RYUICHIRO  
 ISOGAI KAZUHIRO

## (54) METHOD FOR PROCESSING EXHAUST GAS AND DEVICE THEREFOR

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To realize direct decomposition of NO<sub>x</sub> in an exhaust gas, to improve removing rate of NO<sub>x</sub>, and energy efficiency, to make the device compact, and to decrease the cost.

**CONSTITUTION:** In a reaction tube 1, needle electrode 4 connected to a voltage generator 3, and a mesh electrode 5 are arranged at specified distance, and a catalyst layer 6 such as Cu/ZSM-5 is formed to directly decompose NO<sub>x</sub> on the mesh electrode 5. To process the exhaust gas, NO<sub>x</sub> is reduced and decomposed by the contact reaction of the catalyst, while discharge plasma is produced by pulse glow discharge, glow discharge, pulse corona discharge, etc., between electrodes to detach oxygen adsorbed on the catalyst and to maintain the catalytic activity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.10.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.01.1999

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application  
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
 of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-91138

(43) 公開日 平成6年(1994)4月5日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	1 0 1 A	9042-4D		
	1 0 2 B	9042-4D		
B 0 1 J 29/34	A	9343-4G		
F 0 1 N 3/08	C			
3/20	B			

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-241887

(22) 出願日 平成4年(1992)9月10日

(71) 出願人 000005902

三井造船株式会社

東京都中央区築地5丁目6番4号

(72) 発明者 神田 伸靖

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船  
株式会社千葉事業所内

(72) 発明者 入江 隆博

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船  
株式会社千葉事業所内

(72) 発明者 小島 隆一郎

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船  
株式会社千葉事業所内

(74) 代理人 弁理士 鶴沼 辰之

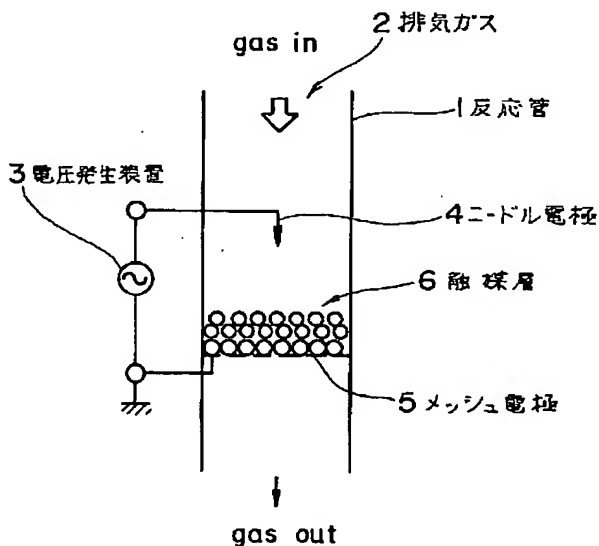
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス処理装置および方法

(57) 【要約】

【目的】 排気ガス中の $\text{NO}_x$ の直接分解反応を実用化し、 $\text{NO}_x$ 除去率向上とともにエネルギー効率の向上、さらに装置のコンパクト化、コストの低減を可能にする。

【構成】 反応管1内に、電圧発生装置3に接続されたニードル電極4と、メッシュ電極5とを、間隔をおいて配置し、メッシュ電極5上に、 $\text{NO}_x$ の直接分解のための、 $\text{Cu}/\text{ZSM}-5$ 等の触媒層6を形成する。排気ガスの処理にあたり、 $\text{NO}_x$ を触媒にて接触反応により還元分解させるとともに、電極間にパルスグロー放電、グロー放電、パルスコロナ放電等により、放電プラズマを発生させ、触媒に吸着された酸素を脱着し、触媒活性を保持する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃焼炉および内燃機関からの排気ガスの処理系にプラズマ反応炉を有する排気ガス処理装置において、前記プラズマ反応炉内における前記排気ガスの経路に、プラズマ放電のための電極を配置し、該電極間に活性金属種が担持された触媒層を形成したことを特徴とする排気ガス処理装置。

【請求項2】 請求項1に記載の排気ガス処理装置において、前記電極のひとつを、前記排気ガス経路を被覆するメッシュ状電極とし、該メッシュ状電極に前記触媒層を支持させたことを特徴とする排気ガス処理装置。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の排気ガス処理装置において、前記触媒層の前記活性金属種を、銅、白金、コバルトのいずれかとし、該活性金属種の担体を、ゼオライト、アルミナ、シリカのいずれかとしたことを特徴とする排気ガス処理装置。

【請求項4】 請求項3に記載の排気ガス処理装置において、前記触媒層に誘電体を混合させたことを特徴とする排気ガス処理装置。

【請求項5】 排気ガス処理系のプラズマ反応炉内に形成された、活性金属種を含む触媒層にプラズマ放電し、触媒に吸着した酸素を脱着しつつ、前記触媒層に燃焼炉からの排気ガスを通過させて直接分解することを特徴とする排気ガス処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃焼炉および内燃機関に発生する排気ガスの浄化処理に係り、特に、排気ガス中の窒素酸化物（以下、 $\text{NO}_x$ という）を、効率よく分解、脱硝処理するのに好適な排気ガス処理装置および方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 周知のように、発電プラント用ボイラー、ディーゼルエンジン、ガスタービン等の燃焼炉に生じる排気ガスには、有害な $\text{NO}_x$ が含まれるので、その浄化処理が必要とされる。 $\text{NO}_x$ の処理には、放電プラズマ法、好適にはアンモニア（ $\text{NH}_3$ ）を還元剤とする接触選択還元反応法（以下、SCR法という）、等の分解、脱硝処理（乾式処理）が考えられている。また最近では、 $\text{NO}_x$ の還元剤に、炭化水素（以下、 $\text{C}_m\text{H}_n$ とする、 $m, n=1, 2, 3 \dots$ ）を用いる処理（選択還元反応法、以下、HC-SCR法という）の可能性についても知見が得られている。

【0003】 放電プラズマ法は、概して、前記排気ガスを放電プラズマ中に導入し、生成した酸化活性種と $\text{NO}_x$ との衝突によって $\text{NO}_x$ を還元する方式であり、プラズマの種類としてパルスグロー放電、グロー放電、パルスコロナ放電等がある。SCR法は、基本的に、 $\text{NH}_3$ を還元剤とし、触媒を添加して $\text{NO}_x$ に反応させ、 $\text{NO}_x$ を窒素（ $\text{N}_2$ ）と水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）に分解する方法である。

また、同じく $\text{NH}_3$ を還元剤とする他の方法として電子線照射法がある。HC-SCR法は、 $\text{C}_m\text{H}_n$ を還元剤として $\text{NO}_x$ と反応させ、窒素（ $\text{N}_2$ ）、水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）、二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）に分解する方法である。さらに、自動車の排気ガスのように含有酸素濃度が低い場合のために、三元触媒法が知られている。

【0004】 グロー放電プラズマを利用した装置の例として、特開平1-236924号、特開平2-203920号、特開平2-227117号、特開平2-241190号等があり、パルスグロー放電を利用した装置の例として、出願人の先願に係る特願平3-260664号がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 放電プラズマ法においては、 $\text{NO}_x$ 濃度の減少に伴う分解去率低下、エネルギー効率低下の問題があり、また、SCR法、HC-SCR法には、還元剤占有空間の必要等による反応塔の大型化、還元剤の貯蔵槽、注入装置、処理装置等の付加設備による、装置の大型化、および、設備費、ランニングコスト等、高コスト化の問題がある。また、三元触媒法においても、触媒貴金属のためのコスト、ランニングコスト等の高コスト化が問題とされる。

【0006】 一方、一般に熱力学的には、 $\text{NO}_x$ は、還元剤を要せずに直接分解が可能であり、そのための触媒として、銅（Cu）、白金（Pt）、コバルト（Co）等をゼオライト、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）等に担持したものが知られている。直接分解法によれば、従来の $\text{NO}_x$ 分解法の問題を解消でき、さらに $\text{NO}_x$ の分解に副生成物が生じることないので、副生成物処理を考慮する必要もなくなる。しかし直接分解法には、排気ガス中に共存する酸素および $\text{NO}_x$ の分解生成物としての酸素（ $\text{O}_2$ ）が強度に化学吸着しやすく、それによる触媒の失活、ひいては反応率低下（ $\text{NO}_x$ の除去効率が低下する）の問題があり、実用化は実現されていない。

【0007】 本発明は、上記課題に鑑み、 $\text{NO}_x$ の直接分解反応を実用化し、 $\text{NO}_x$ 除去率向上とともにエネルギー効率の向上、さらに装置のコンパクト化、コストの低減を同時に可能にする等を目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の課題の解決のため、本発明は、燃焼炉および内燃機関からの排気ガスの処理系にプラズマ反応炉を有する排気ガス処理装置において、前記プラズマ反応炉内における前記排気ガスの経路に、プラズマ放電のための電極を配置し、該電極間に活性金属種が担持された触媒層を形成したことを特徴とする。好適には、前記電極のひとつを、前記排気ガス経路を被覆するメッシュ状電極とし、該メッシュ状電極に前記触媒層を支持させることが望ましく、また、前記触媒層の触媒は、銅（Cu）、白金（Pt）、コバルト

4

【0015】上記構成において、排気ガス中の $\text{NO}_x$ は触媒層6にて直接分解され、排気ガスの浄化が行われるが、ここで、 $\text{NO}_x$ の分解反応について従来の技術と比較しつつ説明する。

【0017】放電プラズマ法は、概して、放電プラズマによる排気ガスの電子の励起、酸化活性種の生成、酸化活性種による $\text{NO}_x$ の酸化、 $\text{NH}_3$ の添加による $\text{NH}_4\text{NO}_3$ の生成、すなわち $\text{NO}_x$ の固定、の各過程からなる。励起のためのプラズマとして、パルスグロー放電、グロー放電、パルスコロナ放電が考えられている。

20 【0018】SCR法は、典型的に、 $\text{NH}_3$ を還元剤とし、触媒の添加によって、 $\text{NO}_x$ を還元反応させる方法である。触媒としてはチタン／酸化バナジウム ( $\text{Ti}/\text{V}_2\text{O}_3$ )系触媒、 $\text{TiO}_2$ に $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ を担持させたもの等が使用される。SCR法は、酸素共存下で反応速度が増加し、代表的な反応は、次式で表される。

【化1】

$$6\text{NO} + 4\text{NH}_3 \rightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$
$$6 \text{NO}_2 + 8 \text{NH}_3 \rightarrow 7 \text{N}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$$

HC-SCR法は、 $C_mH_n$ を還元剤として $NO_x$ との反応により、 $N_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ に分解する方法である。

【0020】反応機構について、下記スキームのように、 $C_mH_n$ の部分酸化中間体の生成、中間体と $NO_x$ との反応による $NO_x$ の分解、の各段階からなるとする炭化水素部分酸化説と、

【0 0 2 1】

【化2】

 $\text{NO}, \text{O}_2$ 

る)とする微視的連続反応説と、が有力視されている。

【0023】さらに、含有酸素濃度が低い排気ガスに対して、触媒に貴金属を用いる三元接触法が開発されている。

る。

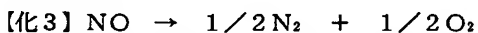
【0024】しかし、従来の処理法では、実施上、いずれも設備の大型化、高コスト化が問題となる。

【0025】詳述すると、放電プラズマ法においては、反応の進行によるNO<sub>x</sub>の減少に伴い、酸化活性種およびNO<sub>x</sub>の衝突率が低くなるため、NO<sub>x</sub>の除去率をあげようとする各分子を活性化しなければならず、活性エネルギー量が増加する。SCR法においては、NO<sub>x</sub>の除去率を90%以上の水準に維持しようとする、NO<sub>x</sub>の処理量を示す空塔速度(SV)の低速化、またはNH<sub>3</sub>の多量化、触媒量の増加(除去率80%に対する触媒量を1とすると、除去率90%に対して1.15、除去率100%に対して1.5)を要し、処理量の限界、もしくは処理塔容積の増大および触媒のためのコストが必要になる。HC-SCR法は、SCR法に比べ、除去率を2~3倍に向上できるが、SCR法と同様に、除去率90%以上を前提として多量の排気ガス処理のためには、CmHnの多量化、触媒量の増加、処理塔容積の増大が必要になる。さらに、SCR法においては、アンモニアの処理設備、HC-SCR法においてはCmHnの貯蔵槽、注入装置等の付帯設備も必要になる。また、三元触媒法には、触媒貴金属のためのコストが高く、さらにSCR法とともにランニングコストが多額になる。

【0026】このような問題は、いずれもNO<sub>x</sub>の反応機構に還元剤を要する点に起因すると考えられる。

【0027】一方、一般にNO<sub>x</sub>は、熱力学的に直接分解が可能である。代表的な反応式を次に示す。

【0028】



NO<sub>x</sub>の直接分解には触媒が必要とされるが、酸素共存下では酸素が触媒に吸着され、触媒が被毒、失活する事態を避けられない。従って分解過程でO<sub>2</sub>が発生するNO<sub>x</sub>処理に対しては除去率向上が望めない、上記の問題があるものの、SCR法の実用化、あるいは空燃比制御により酸素減少の条件を生成した上での三元接触法の実施が一般とされていた。還元剤を要しない直接分解法を実用化できれば、還元剤に起因する従来の処理法の各問題が生じることはなく、さらに、反応によって生じる副生の対応を考慮する必要もなくなる。

【0029】本実施例は、以上の知見に基づきなされたもので、NO<sub>x</sub>の直接分解における触媒への酸素の吸着、触媒の失活の問題を解決することを目的とし、その特徴は、放電プラズマによって触媒から酸素を脱着しつつ、NO<sub>x</sub>を直接分解する点にある。すなわち、本実施例は、従来とは異なる、還元剤を要しない直接分解法を基本とし、その放電プラズマの併用によって触媒の活性を保持し、もって直接分解法の実用化を図るものである。

【0030】NO<sub>x</sub>の直接分解に必要な触媒は、各種、知られているが、本実施例では、触媒にCuをゼオライ

トで担持したもの(Cu/ZSM-5)とされている。上記のようにNO<sub>x</sub>の分解により、O<sub>2</sub>が生成されるので、触媒のCuは酸素共存の条件下におかれる。従ってCuにO<sub>2</sub>が反応し、酸化銅になると、触媒として機能しなくなり、NO<sub>x</sub>の分解反応を持続させることができない。従って、CuとO<sub>2</sub>との反応を阻止するか、あるいは、吸着したOを、逐一、Cuから脱着すれば、NO<sub>x</sub>の分解反応が継続可能になる。

【0031】一般に、活性金属種に化学吸着している酸素は、600°C~1200°Cの条件化で脱着することが知られている。一方、放電プラズマの照射による励起電子の供給によっても、酸素の脱着は可能であることが判明しており、その場合、温度条件は高温に限定されない。本実施例は、後者の反応機構に着目し、ニードル電極4およびメッシュ電極5とによってプラズマの生成を可能とし、さらに好適には、メッシュ電極5に触媒を位置させる構成とすることによって、プラズマの発生する位置関係においても触媒の電子取得を容易にし、もって酸素脱着の効果を確実としている。

【0032】本実施例によると、NO<sub>x</sub>が直接分解されて生じるO<sub>2</sub>は、一旦、触媒のCuに吸着するが、そのすぐ近くでプラズマが発生するので、酸素を担持した触媒に電子が供給され、酸素がCuから容易に脱着する。従ってプラズマの持続により、OがCuに吸着し続けることはなく、Cuの状態を維持することができる。よってCuが触媒として失活せずに、NO<sub>x</sub>の直接分解を継続させることが可能になる。

【0033】さらに、本実施例によると、放電プラズマによってNO<sub>x</sub>自体も励起されるので、一般直接分解法による、触媒のみによる接触的熱力学反応よりも、分解反応速度が速くなり、もって触媒の単位容積当りのガス処理量が大きくなる。従ってガス処理効率が向上されるとともに、触媒の低減も可能になる。また、反応温度条件も低くすることができる。本実施例の場合、排気ガス流量、NO<sub>x</sub>濃度、性状、要求分解率、および触媒種にかかわらず、プラズマ発生のためのエネルギー制御によって反応温度条件を変更できるので、上記要因に温度条件が依存する、従来の直接分解法よりも、温度選択の幅が広くなり、環境条件に合わせて温度条件を設定することが可能になる。好適には、処理温度を室温から500°Cとするのが望ましい。また、圧力条件については、減圧、常圧、加圧下のいずれであってもよい。

【0034】本実施例の確認のため、NO<sub>x</sub>をNOとし、上記構成において以下の条件下で実験を行った。

NO : 1000 ppm

O<sub>2</sub> : 1%

N<sub>2</sub> : バランス

温度 : 200°C

SV : 10000 h/r

その結果、NOの分解率92%が得られ、本実施例の有

効性が確認された。

【0035】なお、上記実施例では、触媒は、Cu/ZSM-5としたが、本発明はそれに限定されるものではなく、その他、活性金属種を、白金、コバルトのいずれかとし、担体を、ゼオライト、アルミナ、シリカのいずれかとしたものでもよい。

【0036】さらに、触媒に誘電体を添加して希釈させてもよい。誘電体の添加により、電極間の放電が均一化され、エネルギー効率を向上させることができる。誘電体として、チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )等が良好とされる。

【0037】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明の排気ガス処理装置および方法によれば、放電プラズマによって触媒活性金属種に吸着される酸素原子が脱着されるので、触媒の $\text{NO}_x$ 分解活性を定常的に維持することができ、もって還元剤を要せずに、排気ガス中の $\text{NO}_x$ の直接分解処理が可能になる。

【0038】さらに、本発明によれば、排気ガスの $\text{NO}_x$ 処理において、プラズマによる $\text{NO}_x$ の励起等による $\text{NO}_x$ 除去効率の向上、温度条件の選択可能性等、装置の性能向上とともに、付帯設備の削減、反応塔の小型化による装置のコンパクト化さらに、設備費、ランニングコスト等のコストの低減も可能になる等の効果が奏される。

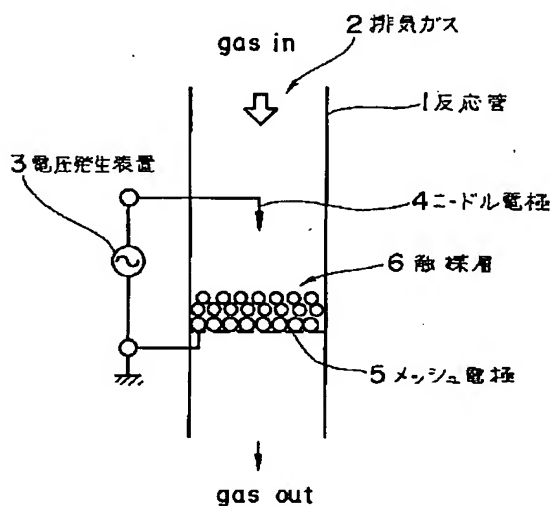
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の要部概略を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 反応管
- 2 排気ガス
- 3 電圧発生装置
- 4 ニードル電極
- 5 メッシュ電極
- 6 触媒層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 磯貝 和博

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船  
株式会社千葉事業所内